

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-335080

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 5 B 33/04
33/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-163367

(22)出願日 平成4年(1992)6月1日

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 中野 辰夫

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 和田 徹也

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社基礎研究所内

(72)発明者 岡元 直征

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社基礎研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界発光素子と保護膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 有機薄膜電界発光素子は、大気中で駆動すると大気中の水分等を原因とする劣化が急速に促進されて耐久性が低下する欠点があり、これを改良することにある。

【構成】 少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に、少なくとも一種類の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子に無定形シリカから成る保護膜を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に少なくとも一種の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子に無定形シリカ保護膜を形成してなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 高周波プラズマで低分子量シラン化合物と酸化性ガスの混合気体から無定形シリカを発生させて、少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に少なくとも一種の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子表面に前記無定形シリカ保護膜を形成することを特徴とする保護膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無定形シリカ薄膜の保護膜を形成した電極間に電界発光性有機化合物層を設けた素子で、平面光源や表示装置に利用される有機薄膜電界発光素子及び該素子への保護膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、有機物質を原料とした電界発光素子は、安価な大面積のフルカラー表示装置を実現するものとして注目を集めている。有機物質としては、例えば、アントラセンやペリレン等の縮合多環芳香族系を原料として、LB膜法や真空蒸着法で薄膜化した有機薄膜素子が開発され、その発光特性が研究されている。しかし、従来の有機薄膜電界発光は、駆動電圧が高く、かつ、その発光輝度の効率が無機薄膜電界発光素子の発光輝度に比べて低く、また、発光時の劣化も著しく、実用レベルのものではなかった。ところが、最近、有機薄膜電界発光素子は、層構造にした新しいタイプの有機薄膜電界発光素子が報告されて強い関心を集めている（アブライド、フィジックス、レターズ、51巻、913ページ、1987）。報告によれば、この有機薄膜電界発光素子は、駆動電圧6～7Vで数100cd/m²の輝度を得ている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この有機薄膜電界発光素子は、キャリア注入型であるため、陰極材料には、電子がより容易に注入できるように、仕事関数の小さい金属が効果的であり、低電圧で高輝度の発光が得られている。そして、仕事関数の小さい金属は、リチウムに代表されるアルカリ金属やマグネシウムに代表されるアルカリ土類、アルミニウム及びインジウム等と少量の貴金属を共蒸着して耐久性の向上を計っている。しかし、上記金属は、活性なために大気中の水分と反応して陰極としての性能を失い劣化していく重大な欠点を有していた。本発明は、上記の従来技術の実状に鑑み成されたものであり、その目的は、発光輝度の効率がよく、しかも、耐久性に優れた有機薄膜電界発光素子を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、有機薄膜電界発光素子の保護膜と耐久性について鋭意検討した結果、無定形シリカ薄膜が有機薄膜電界発光素子の保護膜として極めて有効であることを見出し本発明に至った。

【0005】 すなわち本発明は、少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に少なくとも一種の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子に無定形シリカ保護膜を形成してなることを特徴とする電界発光素子であり、更に、高周波プラズマで低分子量シラン化合物と酸化性ガスの混合気体から無定形シリカを発生させて、少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に少なくとも一種の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子表面に前記無定形シリカ保護膜を形成することを特徴とする保護膜の形成方法である。

【0006】 本発明に用いる有機薄膜電界発光素子は、陽極と有機化合物からなる有機電界発光物質層、または陽極と無機半導体及び有機化合物からなる電界発光物質並びに陰極を基本構成としている。そして陽極は、例えば金、白金およびパラジウム等の金属薄膜または錫や錫添加インジウム等の酸化薄膜が用いられ、透明であるとなお好ましい。また、陰極は、真空蒸着やスパッタ膜が形成できる固体金属であれば、単独金属薄膜でも共蒸着や合金でもかまわないが、仕事関数が小さければ、更に好ましい。

【0007】 また、電極間に設けられる有機化合物からなる有機電界発光物質としては、例えば、正孔輸送剤と電子輸送能を有する発光剤または正孔輸送剤と発光剤および電子輸送剤の組合せがある。更に、有機電界発光物質としては、上記組合せからなる有機薄膜電界発光物質の混合物または該組合せからなる有機薄膜電界発光物質層の層間で成分が連続して変化する傾斜構造を示すもの等であってもよい。また、正孔輸送剤や電子輸送剤は、無機半導体であってもよい。

【0008】 正孔輸送剤の具体例としては、芳香族アミン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニンおよびポリビニルカルバゾール並びに無定形P型シリコンや無定形P型炭化シリコン等が挙げられる。また、電子輸送能を有する発光剤の具体例としては、8-オキシキノリンのアルミニウム錯体が挙げられる。そして、電子輸送剤の具体例としては、オキサジアゾール誘導体や無定形n型シリコン等がある。これら上記の化合物は、それぞれの性質を有する代表的なものであり、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0009】 次に、本発明に使用する低分子量シラン化合物としては、種々のものが使用できるが、実用上、モノシランやジシラン等の水素化シラン類、テトラエトキシシラン等のエトキシシラン類並びにモノクロルシラ

ン、ジクロロシラン、トリクロロシランおよびテトラクロロシラン等のクロロシラン類が安価に入手できて好ましい化合物である。更に、上記シラン化合物は、混合して使用しても何ら差し支えない。

【0010】これらの低分子量シラン化合物は、アルゴンガスなどの不活性ガスに希釈された酸素等の酸化性ガスと共に、有機薄膜電界発光素子がセットされたプラズマ発生装置に導入されて、減圧下で高周波プラズマを発生させて無定形シリカを有機薄膜電界発光素子上に沈着させ保護膜を形成させる。この有機薄膜電界発光素子上に形成された保護膜は、バリアー効果に優れるだけでなく、熱伝導性にも優れ、しかも、発生する熱も効果的に放熱されるために、有機薄膜電界発光素子の劣化を効果的に防止するのである。

【0011】この様に、本発明は、実用上重要な多くの特徴を有しているが、最も重要な点は、劣化の原因となる水の侵入を防止することと、劣化を加速する発熱を効果的に除去できることにあり、更に、発熱を効果的に放熱させる冷却用フィン等を高熱伝導の接着剤を用いて有機薄膜電界発光素子に接合することもできる。更に、本発明の保護膜は、金属蒸着で形成した電極の変質を効果的に防止するため、活性金属の使用が可能となる効果もある。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

実施例1

基板ガラスに1000ÅのITO（酸化インジウム-酸化錫膜）膜を形成した透明電極付きガラス基板（松崎真空社製）をアセトン中で超音波洗浄し、次いで、エタノール中で煮沸処理した。更に、空気組成のプラズマ処理をした。この表面処理した透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、 5×10^{-6} torrの真空度で、N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)*

*-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下TPDという）を200Å蒸着し、引続きTPDと8-オキシキノリンアルミニウム錯体（以下Alq₃という）との連続した濃度分布をもつ部分（傾斜構造部）100Åを形成し、引続きAlq₃を200Å蒸着した。更に、マグネシウム（Mg）と銀（Ag）を10:1の原子比で2000Å共蒸着し有機薄膜電界発光素子を作製した。

【0013】次に、作製した有機薄膜電界発光素子を用意した無定形シリカ発生用のチャンバーに移動し固定後、マスクを介して無定形シリカをMg-Agを蒸着した表面に沈着させた。無定形シリカ発生条件は、モノクロロシラン45ml/分、亜酸化窒素300ml/分、の流量で投入し、真空度0.4 torr、出力45wの高周波プラズマにて無定形シリカを沈着させた。無定形シリカの厚さは、5μmであった。この保護膜を付けた有機電界発光素子は、直流で駆動させた結果、緑色の発光が観察された。また、電流密度10.0mA/cm²、発光輝度80cd/m²の条件では、200時間後も輝度の低下はなく、発光表面も均一であった。

【0014】比較例1

実施例1と同様の条件で作成した無定形シリカ保護膜のない有機薄膜電界発光素子は、大気中で直流駆動させたところ、緑色の発光が観察された。次いで、発光輝度80cd/m²の条件で駆動させた結果、3時間後には、陰極金属が変質して大きな非発光部が多数形成され陰極金属に膨れが発生した。

【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、防水性、放熱性および電極の変質防止機能からなる信頼性が大幅に改善された有機薄膜電界発光素子が提供される。このように、本発明により有機薄膜電界発光素子は、実用レベルまで引き上げることができるので、その工業的価値は、非常に高いものである。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 和男

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 浅井 新一郎

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内